

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-099982

(43)Date of publication of application : 22.08.1977

(51)Int.Cl. C08J 5/20
C25B 13/00
C25B 1/46
C08F 8/12

(21)Application number : 51-016810 (71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1976 (72)Inventor : IMAI SATOSHI
FUJII SADA0

(54) PRODUCTION OF ION EXCHANGER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an ion exchanger which can withstand chlorine and oxidizing agent by cross linking a molded product comprising a chlorosulfonated product of polymers containing aromatic ring as repeated unit on heating and hydrolyzing the remaining chlorosulfon group into sulfon group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭52—99982

⑤Int. Cl.³ 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号
C 08 J 5/20 1 0 1 13(9) F 111 7003—4A
C 08 F 8/12 13(7) D 14 7268—4A
C 25 B 1/46 15 F 212. 121 7268—4A
C 25 B 13/00 26(3) F 117 6779—45

④公開 昭和52年(1977)8月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤4イオン交換体の製造法

神戸市垂水区舞子台6—6

②特 願 昭51—16810

⑦発 明 者 藤井貞男

②出 願 昭51(1976)2月17日

神戸市兵庫区吉田町1—2—2

⑦発 明 者 今井敏

⑦出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

大阪市北区中之島3丁目3番地

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換体の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 繰り返し単位に芳香族を含む重合体のクロルスルホン化物成型体を加熱することにより架橋し、次いで残りのクロルスルホン基を加水分解してスルホン基とすることを特徴とするイオン交換体の製造法。
- (2) 繰り返し単位に芳香族を含む重合体が、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリビニルナフタレン、ポリジフェニルメタン、ポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキサイド)またはポリサルフォンである特許請求の範囲第(1)項記載のイオン交換体の製造法。
- (3) 繰り返し単位に芳香族を含む重合体が、ポリジフェニルメタン、ポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキサイド)またはポリサルフォンである特許請求の範囲第(2)項記載のイオン交換体の製造法。

- (4) 成型体を180℃以上に加熱する特許請求の範囲第(1)項記載のイオン交換体の製造法。

- (5) 苛性ソーダ水溶液または水中で加水分解を行なう特許請求の範囲第(1)項記載のイオン交換体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はイオン交換体の製造法に関し、更に詳しくは芳香族を繰り返し単位を含む重合体よりイオン交換体を製造する際の架橋方法並びにイオン交換基の導入方法に関する。

イオン交換体の製造研究は古くから広く行なわれて来たが、近年アルカリ電解法が水銀法より隔膜法やイオン交換膜法へと転換されるようになるにつれてイオン交換膜の研究はますます盛んに行なわれるようになって来た。しかしながらアルカリ電解に使用されるイオン交換膜は電極から発生する塩素ガスや酸化剤、例えば次亜塩素酸に直接さらされること及び電解が100℃近くで行なわれることなど有機化合物にとつては厳しい条件下での使用に耐えることが要求

されている。

現在までこの電解条件に耐えるイオン交換膜はデュポン社より販売されている・ナフイオン・のみであるといわれている。しかしながら・ナフイオン・はテフロンを主体とした共重合物であるが故に高価であり、また未架橋膜であるがために、イオン交換容量に比して含水率が高く、膜の電気抵抗も大きい。

本発明者らは上記の電解条件下でも使用可能であり、しかも安価でイオン交換容量と含水率の比が・ナフイオン・より改善されたイオン交換膜を製造する方法を鋭意検討の結果、芳香族を-O-O-および/または-SO₂-で結合した重合体又は炭素-水素結合の水素を全て芳香族で置換した脂肪族の重合体、例えばポリジフェニルメタン、ポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキサイド)、ポリサルフオン等の成型体をアルカリや酸化剤に対して不活性な結合で架橋し、更に架橋された上記重合体成型体にイオン交換基を導入すれば、得られるイオン交換体は前記

アルカリ電解条件下でも使用に耐え得る可能性があることを見出し本発明に到達した。

即ち、本発明は繰り返し単位に芳香族を含む重合体の芳香族核を公知の方法でクロルスルホン化し、得られるクロルスルホン化物を所望の形、例えば膜や小粒子等に成型し、成型体を180℃以上に加熱して、クロルスルホン基の一部を熱分解して発生するラジカルにより成型体に架橋結合を導入し、残ったクロルスルホン基の加水分解によりイオン交換基を導入するというプロセスから成るイオン交換体の製造法を提供することである。

本発明に使用される芳香族を繰り返し単位に含む重合体としてはポリステレン、ポリビニルトルエン、ポリビニルナフタレン、ポリジフェニルメタン、ポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキサイド)、ポリサルフオン等がある。しかしアルカリ電解に耐えるものはポリジフェニルメタン、ポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキサイド)及びポリサルフオンである。これ

等重合体は一般に市販されているか又は容易に合成出来るものであり、例えばポリジフェニルメタンは公知の方法に従つてジフェニルメタンのポリ再結合反応により合成される。これら重合体をクロルスルホン化するには公知の方法が全て使用可能である。例えばポリジフェニルメタンを使用する場合には、クロルスルホン中に攪拌しつつ重合体を少量ずつ添加し、2～4時間室温に放置すれば重合体は充分にクロルスルホン化される。勿論重合体を充分にクロルスルホン化するには重合体に含まれる芳香環のモル数の2倍以上のクロルスルホン酸を必要とすることは言うまでもない。他の重合体、例えばポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキサイド)を使用する場合には重合体のクロロホルム溶液をクロルスルホン酸のニトロメタン溶液等に添加してやる必要がある。これはゲル化を防ぐためであるが、一般にゲル化し易い重合体をクロルスルホン酸を用いてクロルスルホン化する場合には、ポリ(2,6-ジフェニ

ルフェニレンオキサイド)の例の如く、それこれに応じた工夫が必要であるが、一般的には良く知られている様に稀薄溶液中でクロルスルホン化を行えばゲル化を防ぐことが可能である。

クロルスルホン酸を用いることは簡便な方法であるがやゝ多量のクロルスルホン酸を必要とするので、これをさける方法としてはスルホン化物のクロルスルホン化という公知の方法も使える。

得られたクロルスルホン化物を成型するには、溶液を注入する方法や一般的なプレス等公知の重合体の成型法が全て使用可能であるが膜の成型にはキャスト法が簡便である。成型はクロルスルホン基の分解温度以下で行なうのが望ましい。分解温度以上で成型すると成型過程で架橋が生じ成型が困難となるからである。例えばポリジフェニルメタンからイオン交換膜を作る場合には該クロルスルホン化物をテトラヒドロフランに溶解し、テフロンメッシュま

たはガラス板上にキャストすれば良い。得られた成型品の架橋を行なうには、成型品をクロルスルホン酸の分解温度以上に熱すれば良い。適当な加熱温度は成型品の形状を保つこと及び架橋速度の関係から決定出来る。例えば、クロルスルホン化したポリジフェニルメタンの場合には加熱温度は200℃～260℃の間が良い。加熱時間は使用する重合体、望ましい架橋密度、加熱温度、クロルスルホン化度等によるが、ポリジフェニルメタンよりイオン交換膜を作る場合には240℃で15分～30分で充分である。あまり長時間の加熱は後の陽イオン交換容量を減少させるので好ましくない。



しかし本発明者らの経験ではポリジフェニルメタン中のベンゼン核の半分程度をクロルスルホン化した場合には実施例でも示される如く240℃で2時間保つてもかなりのクロルスルホン基が残存していた。

残ったクロルスルホン基の加水分解は常法に従い苛性ソーダの水溶液に架橋体を浸漬して

行なう。浸漬時間は成型体の形状に強く影響されるが、0.5mm程度の膜では3～4時間室温にて浸漬するのみで充分である。また水中でも加水分解するが、分解を早めるために加温すれば良い。また、所望であれば食塩等の無機塩類を存在させても良い。

次に本発明の効果を記せば次の通りである；

- (1) 芳香族間をクロルスルホン基の分解により発生するラジカルにより架橋するので、架橋結合は塩素や酸化剤に対して耐性を有する上、重合体も広い範囲から選択出来る。例えば通常ベンゼン核にスルホン基を導入したイオン交換膜を製造するには、架橋を行なわせるために、スチレンをジビニルベンゼンやブタジエンと共重合することが行なわれているが、本発明に従えば共重合の必要はなくポリスチレン自体を出発物質として用いることが可能である。また芳香族間をフリーデル・クラフト反応で架橋することも可能であるが、フリーデル・クラフト反応は重合体中のベン

ゼン核がスルホン結合で連なつたポリサルフオンには使用出来ない。しかし本発明の方法はラジカル反応により架橋を行なわせるのでポリサルフオン(—O——SO₃——)_n等のフリーデル・クラフト反応を行なわない重合体にも適用可能である。

- (2) 重合体としてポリジフェニルメタン、ポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキサイド)や或る種のポリサルフオンの如く酸化され易い炭素—水素結合を持たない重合体よりイオン交換体、特にイオン交換膜が製造出来るので、得られるイオン交換体は塩素や酸化剤が存在する所でも使用出来ることが期待される。
- (3) 重合体のクロルスルホン化度、加熱温度および加熱時間の調整により、イオン交換容量及び含水率の調整が容易に行なえる。

以下、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明がこれら実施例により全く制限されないことは勿論のことである。

実施例 1.

ポリジフェニルメタン10gを120gのクロルスルホン酸に氷冷下で徐々に加え、窒素雰囲気下で70℃、9時間反応を行ない、重合体をクロルスルホン化した。クロルスルホン化重合体をエーテルで再沈して反応液より分離、再度クロルスルホン化重合体をテトラヒドロフランより再沈させ14.5gの黒褐色のクロルスルホン化重合体を得た。ポリジフェニルメタン及びクロルスルホン化ポリジフェニルメタンのNMRスペクトルを図-1に、赤外スペクトルを図-2に示した。クロルスルホン化重合体の加水分解に要するアルカリ量及び加水分解により遊離した塩素イオンの定量により、該重合体は2個のベンゼン核に1.27個の割合でクロルスルホン基が導入されており、スルホン基はほとんど存在しないことが判つた。得られたクロルスルホン化重合体より膜を作り240℃で1時間加熱して架橋を行ない、残ったクロルスルホン基を苛性ソーダ水溶液

にて4時間浸漬して交換容量1.50 meq/dry resin 含水率33%のイオン交換膜を得た。ここで得られた膜は一般の有機溶媒及び水に対して全く不溶であることは云うまでもない。

実施例2

実施例1のクロルスルホン化重合体より作つた膜を240℃にて15分加熱して架橋を行ない、残りのクロルスルホン基を加水分解してイオン交換容量2.25 meq/dry resin 含水率41%のイオン交換膜を得た。

実施例3

実施例1で加熱時間を2時間とすることによりイオン交換容量1.2 meq/dry resin、含水率32%の膜を得た。この例は加熱時間が長いとクロルスルホン基は分解するが、架橋には使われないことを示している。

実施例4

実施例1と同じ方法でポリサルフォン(スリーエム社製、・フストレル360・)のクロルスルホン化物を作り、300℃にて15

分架橋反応を行ない、イオン交換容量2.10 meq/dry resin、含水率43%のイオン交換樹脂を得た。ここで得られたイオン交換樹脂が一般の有機溶媒および水に不溶であることは勿論である。

4. 図面の簡単な説明

図-1はポリジフェニルメタンおよびクロルスルホン化ポリジフェニルメタンのNMRスペクトルで、図-2はクロルスルホン化ポリジフェニルメタンの赤外スペクトルである。

特許出願人

鐘淵化学工業株式会社

図 面

